

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

P00NM-047US

A2

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 05106430 A

(43) Date of publication of application: 27.04.93

(51) Int. Cl

**F01N 3/08**

**B01D 53/36**

**// C01B 3/38**

**C10L 3/10**

(21) Application number: 03298252

(22) Date of filing: 16.10.91

(71) Applicant: TOYOTA CENTRAL RES & DEV  
LAB INC TOYOTA MOTOR CORP

(72) Inventor: OSHIMA YUJIRO  
MURAKI HIDEAKI  
YOKOTA KOJI  
NAKANISHI KIYOSHI

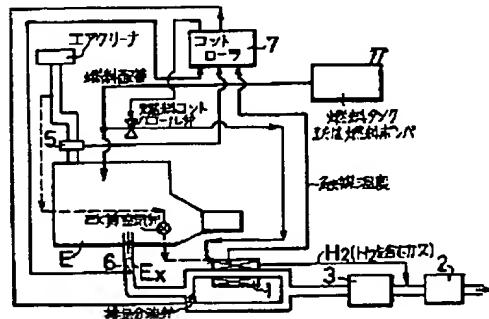
(54) NITROGEN OXIDE REDUCING DEVICE FOR  
INTERNAL COMBUSTION ENGINE

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To deoxidize and purify the NOx in the exhaust gas directly by the H<sub>2</sub> from a hydrogen generator under the exhaust gas low temperature ambience so as to reduce the NOx, by composing the system to make a part of a hydrocarbon fuel converted into a hydrogen gas to feed by a reformer catalyst converter.

CONSTITUTION: H<sub>2</sub> is fed near the entrance of a deoxidizer catalyst 2. The air amount is measured by a suction air amount sensor 5 of an engine E to make the H<sub>2</sub> to feed at the same level with the NOx in the exhaust gas. The NOx density in the exhaust gas is found by an NOx sensor 6, and after the NOx flow is calculated from the outputs of both sensors 5 and 6 in a controller 7, the fuel flow led in a reformer catalyst converter, and the reformer catalyst converter temperature by an exhaust gas flow dividing valve 11, and also an air valve 12 for reforming in the system to carry out a partial oxidization, are controlled in order to generate the H<sub>2</sub> corresponding to the NOx flow.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-106430

(43)公開日 平成5年(1993)4月27日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
F 01 N 3/08		B 7910-3G		
B 01 D 53/36	101	A 9042-4D		
// C 01 B 3/38		9041-4G		
C 10 L 3/10		6958-4H	C 10 L 3/00	B
			審査請求 未請求 請求項の数1(全11頁)	

(21)出願番号 特願平3-298252

(22)出願日 平成3年(1991)10月16日

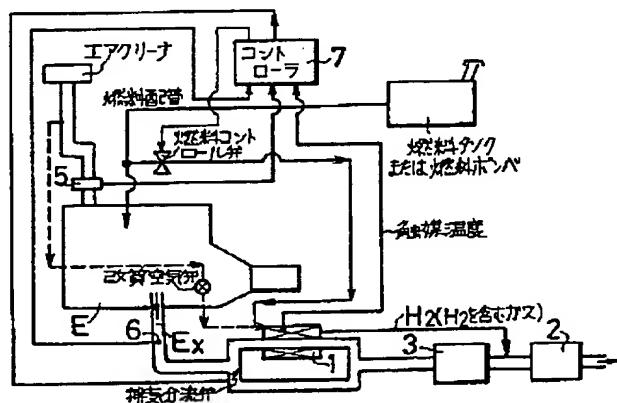
(71)出願人 000003609  
株式会社豊田中央研究所  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1  
(71)出願人 000003207  
トヨタ自動車株式会社  
愛知県豊田市トヨタ町1番地  
(72)発明者 大島 雄次郎  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内  
(72)発明者 村木 秀昭  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内  
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 内燃機関の窒素酸化物低減装置

(57)【要約】

【目的】 リーンバーンエンジンやディーゼルエンジン等において当該エンジンの燃費の良さを損なうことなく排気ガス中のO<sub>2</sub>の濃度如何を問わずNO<sub>x</sub>を有効に還元浄化し得る内燃機関のNO<sub>x</sub>低減装置を提供する。

【構成】 内燃機関Eの燃焼室で供給燃料の燃焼による排気中にNO<sub>x</sub>とO<sub>2</sub>の存在のもと、排気系統Exに設けH<sub>2</sub>とNO<sub>x</sub>を接触反応しNO<sub>x</sub>を浄化する触媒装置2の入口側に、メタノール又はLPG、天然ガス等の炭化水素燃料の一部を改質触媒コンバータによってH<sub>2</sub>を生成する水素発生装置1からのH<sub>2</sub>を供給し、排気系統の消音装置付近における排気低温雰囲気下で該H<sub>2</sub>により前記排気中のNO<sub>x</sub>を直接還元浄化して該NO<sub>x</sub>を効率良く低減する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 内燃機関の燃焼室で燃料供給装置より供給された燃料の燃焼による排気中に窒素酸化物と酸素ガスの存在のもと、排気系統内で水素ガスと窒素酸化物を触媒反応させ、窒素ガスと水に分解するための触媒装置を設けると共に、該触媒装置の入口側にメタノール又はLPG、天然ガスなどの炭化水素燃料の一部を改質触媒コンバータによって水素を生成する水素発生装置を設け、水素ガスを供給可能に構成し、排気系統の消音装置付近における排気低温露点気下で該水素発生装置からの水素ガスにより前記排気中の窒素酸化物を直接還元浄化して該窒素酸化物を低減するようにしたことを特徴とする内燃機関の窒素酸化物低減装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、内燃機関の窒素酸化物低減装置に係り、特に、希薄混合気を使用し、燃料消費向上をめざす、いわゆるリーンバーンエンジンやディーゼルエンジン、その他の水素エンジン等において、当該エンジンの燃費の良さを損なうことなく、排気中の酸素ガス（以下O<sub>2</sub>と称す）の濃度如何を問わず窒素酸化物（以下NO<sub>x</sub>と称す）を有効に還元浄化しうるリーンNO<sub>x</sub>触媒排気浄化システムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 内燃機関、主としてピストン機関において排気の窒素酸化物（以下NO<sub>x</sub>と称す）の低減方法には、従来、

— 三元触媒によるNO<sub>x</sub>低減法

— 超希薄空燃比の利用

— リーンNO<sub>x</sub>触媒によるNO<sub>x</sub>低減法（例えば、特開平1-139145号公報）

の三つが考えられている。しかしながら、—の方法はエンジンに供給される燃料と空気の重量比が約14.5、即ち理論空燃比でなければならない。もし理論空燃比より燃料が希薄な空燃比を使用するとNO<sub>x</sub>は低減しない。しかるに燃料消費の経済性を考えると図2に示すように理論空燃比より希薄側でエンジンを運転した方が燃料消費率が少なく、効率が良いことが知られている。

【0003】 次に—はいわゆるリーンバーンエンジンによってNO<sub>x</sub>低減と燃費低減を両立させようとするものである。しかし、NO<sub>x</sub>を十分低減できる空燃比を使おうとすれば、燃焼の失火限界に近づき、エンジンの燃費が悪くなるばかりでなく、運転が荒れ、ドライバビリティも悪くなる。これを防止するためシリンダ内の空気流れに乱れや流速増加を計り、燃焼速度を速くして失火限界をより希薄域になるように改良しようとするものがある。しかし、空気乱れや流速増加を過度に行なうと、かえって着火時の火炎核形成や燃焼初期の火炎伝播が妨げられるため、この方法による失火限界の拡大には限界がある。また、シリンダ内の空燃比分布を調整して点火栓近

傍のみ着火に適した濃混合気とする方法もあるが、図3に示すように失火限界がより希薄側に移ると、発生NO<sub>x</sub>も破線で示したように、減少する割合が少なくなるので大きな効果は期待できない。

【0004】 —は上記—の欠点を補うため、失火限界よりやや理論空燃比に近い燃料消費率最低点付近を使って運転し、やや低減不足のNO<sub>x</sub>はゼオライト系リーンNO<sub>x</sub>触媒で浄化しようとするものである。この方法は燃費の良いシステムになる可能性がある。しかしながら、

10 このリーンNO<sub>x</sub>触媒は、排気中に大量のO<sub>2</sub>存在下でNO<sub>x</sub>を還元することになり、温度条件などが厳しく、現状では充分な触媒のNO<sub>x</sub>浄化率と耐久性が両立しにくいといった実用上解決すべき問題がある。以上のようにエンジンの燃料消費率を極力小さくできる空燃比を使いながらNO<sub>x</sub>を充分低減する方法にはいずれも実用上の問題が多い。

【0005】 ところでリーンバーンエンジンでもディーゼルエンジンでも排気中に過剰O<sub>2</sub>を含むことは基本的に同じであるが、このエンジンの排気は、排気中にO<sub>2</sub>

20 を含み、希薄混合気を使うほどO<sub>2</sub>濃度は大きくなる。このようなO<sub>2</sub>を含む排気中のNO<sub>x</sub>還元浄化を行う触媒をリーンNO<sub>x</sub>触媒といい、貴金属系、例えばゼオライト系の触媒が使われることが多い。このリーンNO<sub>x</sub>触媒では、NO<sub>x</sub>浄化率と温度との関係が図4に示すようになっている。そして、350℃以上の高温域は、主としてHC-NO<sub>x</sub>の反応である。250~350℃以下の低温域は、NO<sub>x</sub>のH<sub>2</sub>による還元反応となり、NO<sub>x</sub>の浄化が可能である。

【0006】 しかし、リーンNO<sub>x</sub>触媒は、エンジンの

30 排気マニホールド付近に設置されるので、排気温度が最高800~900℃にも達し、かつリーンバーンエンジンの排気は空燃比が理論空燃比より希薄側を使うので、排気中にH<sub>2</sub>は殆ど存在しない。従つて、従来、低温側の特性は、利用不可能な領域であった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上記従来の種々の問題を解決するもので、リーンバーンエンジン又は常にO<sub>2</sub>（空気）過剰側で運転されるディーゼルエンジンの排気中にNO<sub>x</sub>とO<sub>2</sub>の共存のもとでリーンバーンエンジンまたはディーゼルエンジンの燃費の良さを損なうことなく、排気中のO<sub>2</sub>の濃度如何を問わずNO<sub>x</sub>を有効に還元浄化する排気浄化システムすなわち、NO<sub>x</sub>の放出量を抑制し得る内燃機関のNO<sub>x</sub>低減装置を提供しようとするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明の内燃機関のNO<sub>x</sub>低減装置は、内燃機関の燃焼室で燃料供給装置より供給された燃料の燃焼による排気中にNO<sub>x</sub>とO<sub>2</sub>の存在のもと、排気系統内でH<sub>2</sub>とNO<sub>x</sub>を触媒反応させNO<sub>x</sub>を浄化するための触媒装置を設けると共に、該触媒装

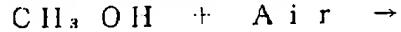
3

置の入口側にメタノール又はLPG、天然ガス等の炭化水素燃料の一部を改質触媒コンバータによって水素を発生する水素発生装置を設けてH<sub>2</sub>を供給可能に構成し、排気系統の消音装置付近における排気低温雰囲気下で該水素発生装置からのH<sub>2</sub>により前記排気中のNO<sub>x</sub>を直接還元浄化して該NO<sub>x</sub>を低減するようにした構成である。

【0009】

【作用効果】上記構成からなる本発明の内燃機関のNO<sub>x</sub>低減装置は、以下の作用を奏する。

【0010】すなわち、本発明者等が案出した本発明の内燃機関のNO<sub>x</sub>低減装置は、図1に示すような構成とすることによって、内燃機関の燃焼室で供給燃料の燃焼による排気中にNO<sub>x</sub>とO<sub>2</sub>の存在のもと、H<sub>2</sub>とNO<sub>x</sub>を接触反応させ、窒素ガスと水に分解する排気系統に設けた触媒装置の入口側にメタノール又はLPG、天然ガスなどの炭化水素燃料の一部を改質触媒コンバータに導きH<sub>2</sub>を生成する水素発生装置からのH<sub>2</sub>を供給し、排気系統の消音装置付近における排気低温雰囲気下で該H<sub>2</sub>により前記排気中のNO<sub>x</sub>を効率良く的確に直接還元浄化して該NO<sub>x</sub>を低減する作用効果を奏する。このため、本発明の内燃機関のNO<sub>x</sub>低減装置は、エンジンの使用空燃比が理論空燃比より過濃側、理論空燃比、理論空燃比より希薄側と排気中のO<sub>2</sub>の存在又はO<sub>2</sub>の濃度に関係なくNO<sub>x</sub>を触媒によって低減できるのでエン



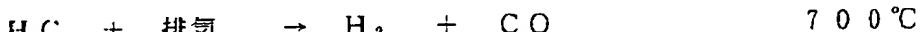
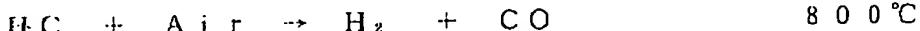
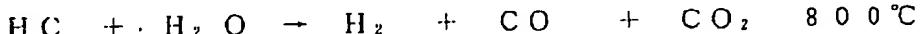
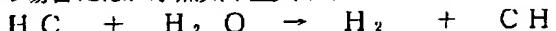
【0017】となる。

【0018】3) 触媒にCu-MnまたはCu-Znを用い、メタノールに水蒸気を加えるかまたは空気やメタノール水を加え水蒸気改質を行う。温度は250°C程度



【0020】となる。

【0021】また、LPG、天然ガスなどの炭化水素燃料を使うエンジンにあっては、触媒としてNi、CO、Rhを使い、温度300~800°Cで改質する。この炭化水素燃料の場合には、水蒸気や空気や水タンクからの



【0023】となる。

【0024】また、本実施例の内燃機関のNO<sub>x</sub>低減装置は、前記排気系統の排気管に装備するNO<sub>x</sub>センサ6と吸入空気量センサ5の出力からNO<sub>x</sub>流量を算出し、常に適正なH<sub>2</sub>量を決定し前記水素発生装置としての改質触媒コンバータを加熱するエンジン排気流量又は部分

4

ジン(自動車)性能上、燃費上NO<sub>x</sub>低減条件を考慮せずに最適値を選ぶことができる有利さを持たせ得る。

【0011】

【実施例】実施例における水素発生装置はエンジンに使用する燃料によって改質触媒コンバータが次のように分類される。

【0012】すなわち、メタノールを燃料とするエンジンにあっては

1) Pd、Pt、Cu/Cr/Ni等の遷移金属触媒を用い、メタノールを排気によって加熱蒸発させたガスを、この触媒に導きH<sub>2</sub>を生成する。触媒入口ガス温度は300°C程度が最良であって、この時の反応は

【0013】

【化1】



【0014】となる。

【0015】2) メタノール蒸気に空気を混合させ、Cu-Ni-Cr/アルミナ触媒によってメタノールの一部を部分酸化させ、H<sub>2</sub>を生成する。温度は400°C~500°Cが適当であり、メタノールに混入させる空気流量をコントロールし、温度を保つようにする。この場合の反応は、

【0016】

【化2】



が適当で、反応は

【0019】

【化3】



水を加えて改質を行う。(触媒により温度が異なる。低温ではメタンが多く、高温ではCOが多い)。反応としては、

【0022】

【化4】

300~500°C

【化4】

酸化を行う場合の空気量および改質燃料量を制御する構成とすることもできる。

【0025】さらに、本実施例の内燃機関のNO<sub>x</sub>低減装置は、当該内燃機関の回転数、吸気管負圧、吸気絞り弁開度又は燃料供給装置としての噴射ポンプの噴射量等の内燃機関における運転条件を検知できるセンサを具備

し当該センサの出力からNO<sub>x</sub> 流量を予測演算し前記水素発生装置の改質触媒コンバータに供給する燃料量をコントロールする学習制御方式にした構成とすることもできる。

【0026】しかも、本実施例の内燃機関のNO<sub>x</sub> 低減装置は、前記触媒装置の入口側においてH<sub>2</sub> と排気の混合を均一にするため、ミキサーを具備したり、または、排気系統の消音装置を有効利用する構成とすることもできる。

【0027】詳述すれば、本実施例の内燃機関のNO<sub>x</sub> 低減装置は、前記従来の問題を解消するために案出されたものでその基本構成図を図1に示す。すなわち、本実施例の第1のポイントは、このH<sub>2</sub> 還元が排気低温側でエンジンEの全運転範囲において使用することである。第2のポイントは、低温側の利用を可能にするため構成システム中にH<sub>2</sub> 発生器1を組み込むことである。第3のポイントは、エンジンEの運転状態又は排気中のNO<sub>x</sub> 量によってH<sub>2</sub> 発生器1を制御し、常に排気中NO<sub>x</sub> とモルで当量程度又は過剰のH<sub>2</sub> が供給できるようにすることである。

【0028】還元触媒2は高温にさらされるとH<sub>2</sub> がO<sub>2</sub> と反応しH<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub> の選択性が失われるので、350℃以上にさらされることのないよう消音器3の付近に配置する。そして、本実施例は、燃料配管から分岐し、流量コントロール弁を介してH<sub>2</sub> 発生器としての改質触媒コンバータに燃料を導入改質してH<sub>2</sub> を発生させる。H<sub>2</sub> は、還元触媒2の入口付近に供給する。供給するH<sub>2</sub> は、排気中のNO<sub>x</sub> とモルで当量程度にするためにエンジンEの吸入空気量センサ5によって空気量を測定し、排気中のNO<sub>x</sub> 濃度をNO<sub>x</sub> センサ6によって求め、コントローラ7で両センサ5、6の出力からNO<sub>x</sub> 流量を演算した上で、NO<sub>x</sub> 流量に対応するH<sub>2</sub> を発生させるため改質触媒コンバータに導入する燃料流量や、排気分流弁による改質触媒コンバータ温度、部分酸化を行いうものでは改質用空気弁の制御を行う構成である。

【0029】図5において、横軸は、NO<sub>x</sub> に対するH<sub>2</sub> の供給比、縦軸は、NO<sub>x</sub> の還元率(浄化率)を示す。NO<sub>x</sub> に対して等量の(モル)H<sub>2</sub> を供給すれば、もしNO<sub>x</sub> とH<sub>2</sub> が完全に混合するものとすればNO<sub>x</sub> はすべて還元浄化される(理論値)。しかし実際には完全混合されないので還元率は実験値のようになる。理論より実験値の方が浄化率が良くなっている部分があるが、これは排気中の水蒸気が貴金属系触媒上で分解しH<sub>2</sub> に変換していることによる。従って、供給したH<sub>2</sub> より多くのH<sub>2</sub> がNO<sub>x</sub> と反応する。

【0030】その他の実施例としては、H<sub>2</sub> による還元浄化を行うNO<sub>x</sub> 低減装置において改質触媒コンバータの入口側にH<sub>2</sub> と排気とを混合ミキシングするミキサーを設置する機能とることができる。また本実施例のその他のNO<sub>x</sub> 浄化装置である水素発生器および触媒装置

は、それぞれ好適な作動温度範囲を持つため、内燃機関の排気系統において水素発生器を排気マニホールドの出口に設置した酸化触媒の後段に、また還元触媒は排気が膨張し温度が200℃以下に下がるマフラー内、あるいはその下流に設置することができる。

【0031】さらに、その他の実施例としては、水素発生器のH<sub>2</sub> を供給してO<sub>2</sub> 共存下のエンジン排気中のNO<sub>x</sub> を還元浄化するNO<sub>x</sub> 低減装置において、エンジンの排気マニホールド付近に酸化触媒、三元触媒、排気リアクタ等のHC、COを酸化する手段を持ち、かつリーンNO<sub>x</sub> 触媒としての改質触媒コンバータにPt-ゼオライト系触媒を用いる構成とができる。また、改質触媒コンバータに消音効果を持たせ改質触媒コンバータと排気マフラーを一体化構成とができる。

【0032】しかも、H<sub>2</sub> によるNO<sub>x</sub> 還元を行うNO<sub>x</sub> 浄化装置において、ディーゼル機関用として改質触媒コンバータの上流にストートトラップ、未燃焼生成物酸化手段を設置した構成とができる。また、本実施例において、内燃機関はガソリンエンジン、ディーゼル

エンジンの他、水素エンジンでも良く、これらのNO<sub>x</sub> 低減装置に有効に適用し得る。この水素エンジンの場合は、水素発生装置が必要でなく、燃料としてのH<sub>2</sub> をコントローラを介してバイパス的に供給することにより適用することができる。

【0033】

【第1実施例】エンジン排気量11のリーンバーンエンジンに本発明のシステムを適用する第1実施例を図6に示す。第1実施例のエンジンE<sub>1</sub>は、アイドル時の空気過剰率 $\lambda = 0.95 \sim 1.0$  (理論空燃比よりやや過濃側か理論空燃比) 各回転数の全負荷時および急激加速時は $\lambda = 0.8 \sim 1.0$  (過濃側) 、これ以外の運転条件は $\lambda = 1.2 \sim 1.8$  の希薄側で運転するエンジンE<sub>1</sub>である。従って、排気中のO<sub>2</sub>は、0~10%程度まで変化する。排気系統E<sub>x</sub>は、排気マニホールド8の出口に酸化触媒9を設置し、HC、CO等の不完全燃焼生成物を酸化し浄化する構成である。さらに、消音器としてのマフラー13の下流側に還元触媒12を配置する。還元触媒12の入口にはH<sub>2</sub>と排気との混合を均一化するためミキサー10が設けられている。

【0034】H<sub>2</sub>発生器11は、図7、図8に示すように改質触媒14を用いた水電解H<sub>2</sub>発生器である。

【0035】水素発生器11は分岐された排気管内にコイル状のインナーコアを形成し、インナーコアの一端にはメタノールを噴射する電磁燃料噴射弁が設けてあり、他端はミキサーに導かれている。インナーコアの入口付近はメタノールを蒸発させるための多孔セラミックが充填しており、その後にはペレット状の改質触媒が詰まっている。(モノリス状の触媒を使うときはインナーコアをコイル状から直線状に変更する。) 触媒はPdを使っている。図6中、15はエンジンE<sub>1</sub>への空気量を測定

する吸入空気量センサで、16は排気中のNO<sub>x</sub>濃度を測定するNO<sub>x</sub>センサである。

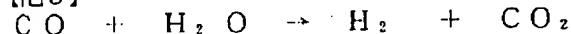
【0036】本第1実施例の場合、NO<sub>x</sub>とモルで当量のH<sub>2</sub>を必要とするので、エンジンE<sub>1</sub>の排気中のNO<sub>x</sub>濃度にもよるが、50km/hの車速のとき0.31/m<sub>i</sub>nのH<sub>2</sub>、最大出力最大馬力時では1.01/m<sub>i</sub>n程度のH<sub>2</sub>を必要とする。このH<sub>2</sub>は燃料の一部を改質して供給されるものであるが、それぞれの運転条件下における消費H<sub>2</sub>が走行燃費に及ぼす影響は1~2%以下であり、リーンバーンエンジンを使う燃費低減メリット15~20%に比べれば無視できる程度であり、リーンバーンエンジンの低燃費特性を損なうことがない。

【0037】また、H<sub>2</sub>発生に要するメタノールは、50km/h走行で0.151/m<sub>i</sub>n(蒸気)程度である。

【0038】以上のように本第1実施例は、少量の燃料をH<sub>2</sub>発生器11において改質して還元触媒12の低温側特性を利用して、H<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub>還元を行うので、エンジンE<sub>1</sub>の運転空気過剰率入に無関係にNO<sub>x</sub>の低減が計れる実用上有意義なリーンバーンNO<sub>x</sub>低減システムである。また、H<sub>2</sub>と共に副生するCOはシフト反応

【0039】

【化5】



【0040】でH<sub>2</sub>に変換するか、またはPd膜によりH<sub>2</sub>とCOとに分離し、高純度なH<sub>2</sub>として還元触媒12の前方に供給する方法もある。しかし、副生するCOは微量であり、そのまま還元剤として還元触媒12の中で働くことができ、COを放出することはない。

【0041】

【第2実施例】第2実施例は、空調用、発電用等に使うガスエンジンの場合である。燃料は天然ガスの場合を示す。このような目的の定置用エンジンは自動車用と異なり、一定回転数、一定負荷で運転される。従って、改質触媒コンバータの温度は一定に保ち易い。第2実施例の構成は図9に示すように前記第1実施例とほぼ同一であるので、同一部分は同一符号を付して説明を省略する。

【0042】水素発生器に供給する燃料は第1実施例と異なり、天然ガスであり、空気と混合して供給する必要なH<sub>2</sub>を確保するため、空気、天然ガスとも調整弁によってコントロールする。コントロールは、前記第1実施例とほぼ同じ様で、前記第1実施例とほぼ同様の作用効果を奏する。

【0043】

【第3実施例】前記各実施例において、燃料の一部を改質してH<sub>2</sub>を発生させる装置とゼオライト系触媒を組合せ、NO<sub>x</sub>を還元浄化するエンジンのNO<sub>x</sub>低減装置は、H<sub>2</sub>の供給条件、内容によってNO<sub>x</sub>低減性能に大きな差異を生じることが分かつてき。図10に示すように、NO<sub>x</sub>、O<sub>2</sub>を含むエンジンの排気を触媒に流

し、改質触媒コンバータの上流からH<sub>2</sub>を供給した場合のNO<sub>x</sub>浄化率を図11に示す。図11において横軸はNO<sub>x</sub>に対するH<sub>2</sub>の供給割合を示し、1.0は、NO<sub>x</sub>とH<sub>2</sub>が当量の場合である。縦軸は還元によってNO<sub>x</sub>が浄化される割合であって、1.0はNO<sub>x</sub>がすべて浄化されてしまうことを示す。

【0044】図10に示す改質触媒コンバータ60内に、図12に示すペレットタイプの触媒61が入っている場合は図14から分かるように高い浄化率を示す。図13に示したモノリスタイプの触媒62にすると、同じH<sub>2</sub>供給量であっても浄化率は低下する。

【0045】図12に示したペレットタイプの触媒61は、入口でH<sub>2</sub>と排気ガスとが十分混合せず、H<sub>2</sub>に濃度分布があつても迷路のようなペレットの隙間をガスが直通して行く過程で十分混合し、H<sub>2</sub>と排気ガスが均一化される。

【0046】一方、図13に示したモノリスタイプの触媒62は、断面“蜂の巣”状の孔をが多数有しており、一個の孔はガス流れの方向に独立しているので、入口でH<sub>2</sub>に分布があれば途中で互いに隣り合う流路内のガスが混合しにくい。実際の実験によれば、排気管の太さは車載上の制約から大幅に太くすることは困難でガス流速は速く、H<sub>2</sub>は中央部付近に高濃度領域を作り、モノリス周辺部にはH<sub>2</sub>がほとんど供給されない不都合を生じている。従って、モノリスタイプは、H<sub>2</sub>の利用率がペレットタイプに比べ低い。

【0047】一方、エンジン排気システムとして見ると、ペレットタイプは振動によってペレットが互いに擦れ合って粉末化し易いこと、ガスの直通断面積が小さく、通過抵抗が大きく、排圧増大を招き、エンジン性能自身を悪化する欠点がある。従って、触媒にはモノリスタイプを使うことが望ましいが、この場合にはH<sub>2</sub>の供給に工夫が必要になる。

【0048】そこで、第3実施例は、モノリスタイプの触媒を使いペレットタイプより優れたNO<sub>x</sub>浄化率を得るようH<sub>2</sub>の供給を均一混合する構成上簡素な装置から成る。すなわち、混合装置69としてのH<sub>2</sub>噴出ノズル63の基本的構造を図14、図15に示す。挿入されたH<sub>2</sub>噴出ノズル63は、中空円筒形状で、排気の流れ方向にL字状に曲がっており、放射状に複数の噴出孔64を有する。放射状の噴出孔64は、4~6個が適当で、1列又は複数列設けられている。(図14では噴出孔が3列配設されている)。

【0049】噴出ノズル63の挿入管外径dと排気管65の内径DとはdがDの20%以上必要で、dを大きくすると流路の抵抗が大きくなるので図16に示すように排気管65の一部を断面拡大形成する。又、噴出ノズル63から改質触媒コンバータ60までの距離LはDの少なくとも2倍以上を必要とし、10倍以上大きくしても改善効果は少ない。混合装置は、上述の他に、構成を図

17、図18に示すようにすることができる。すなわち、H<sub>2</sub>を攪拌させる部分は、小径のH<sub>2</sub>噴出ノズル66とこれより大径で壁部に複数の噴出孔67を設けた有底筒68とから成るほぼ2重管状に構成されている。噴出したH<sub>2</sub>は、まず、H<sub>2</sub>噴出ノズル66に排圧の動圧によって流入する排気と混合し、有底筒68の内筒から外筒に噴出し、内外筒の間を流れる排気により更に混合する。このように2段階の混合過程を経るのでほぼH<sub>2</sub>と排気が完全に均一混合することができる。

【0050】内外筒の大きさ(直径、または断面積)は混合に大きく影響し、内筒が小さいとほとんどの排気は外筒を流れ、十分動圧を利用できない。図17、図18に於いて内外筒の直径比はD/d(外筒/内筒)は3~1.7程度が有効で2付近が最良である。

【0051】上記構成からなる第3実施例は、混合が良好となり、モノリスタイプであってもペレットタイプ同様の浄化率を得ることができる。同一浄化率において供給H<sub>2</sub>量を30~60%節約することができるので、H<sub>2</sub>発生に要する燃料を少なくでき、エンジンの出力や燃費への影響を軽減できる。

【0052】例えば、1.61のリーンバーンガソリンエンジンにおいて通常の運転域代表点で評価すると、エンジン回転数2000 rpm、トルク40 Nm、この時のNO<sub>x</sub>放出量0.44 l/min、このNO<sub>x</sub>をH<sub>2</sub>還元で浄化するのに要するH<sub>2</sub>流量は、0.66 l/min。0.66 l/minのH<sub>2</sub>を発生させるのにH<sub>2</sub>発生器への燃料は0.33 l/minの燃料蒸気になる(メタノールの場合)。

【0053】D/d=2である図17、図18に示す装置によって混合促進を行えば、H<sub>2</sub>の供給量はNO<sub>x</sub>と等量の0.44 l/min程度で済み、燃料は0.22 l/minの蒸気0.22 l/minの蒸気に低下する。即ち0.11 l/minの節約となる。

【0054】

【第4実施例】前記実施例においてゼオライト系触媒を用い、水素発生器によって水素を発生させ、H<sub>2</sub>をゼオライト系触媒の入口に供給しH<sub>2</sub>によるNO<sub>x</sub>還元を行えば排気中に高濃度のO<sub>2</sub>が存在していても大きなNO<sub>x</sub>浄化率が得られる。

【0055】しかし、従来のNO<sub>x</sub>触媒、例えば三元触媒、Cu-ゼオライト系触媒に比べると低温の反応であって、従来の触媒がSV値(通過ガス流量1/hと触媒体積1の比)50,000~100,000を使っていているのに比べると反応速度の関係からより小さなSV(例えば10,000~60,000)を使わなくてはならない。このシステムを車載する場合、本システムの改質触媒コンバータは入口ガス温度から排気系統の下流、例えば排気マフラー付近になる。しかるに車輛に於いては車輛構造上SV値の大きい(コンバータの大きさの大きい)改質触媒コンバータを設置する場所になって

おり、すべての車輛へは適用し難い。

【0056】本第4実施例は、改質触媒コンバータの設置を容易にするため、リーンNO<sub>x</sub>触媒をマフラーに内蔵させコンパクト化を計るためのマフラー構造およびマフラーに触媒を内蔵させても温度条件からNO<sub>x</sub>浄化を可能とするものである。

【0057】すなわち、第4実施例の構成は、図20、図21に示すように、排気マフラー80にリーンNO<sub>x</sub>触媒82を内蔵させるとNO<sub>x</sub>コンバータと、排気マフラーを直列に配置することなく片方で済むため、配置スペース的に極めて有利となる。図20、図21に排気マフラー80にモノリス触媒82(Pt-ゼオライト系)を内蔵した消音効果を持たせた改質触媒コンバータ83を示す。

【0058】改質触媒コンバータ83の上流よりH<sub>2</sub>を混入混合された排気が矢印方向より流入し、ミキシングプレート84に衝突し、このミキシングプレート84の大小複数の流通孔85を通過して排気とH<sub>2</sub>が十分混合しながらモノリス触媒82に流入する。ミキシングプレート84には排気流速最大になる中心部に流通孔85が設けられていないので、H<sub>2</sub>がモノリス中心部に集中することはない。ミキシングプレート84の流通孔85は、大小それぞれ直径を異にして複数配列されているので通過流速が異なり、ガスの攪拌が起こると共に干渉によって消音効果を奏する。

【0059】ところで、排気マフラーはエンジン排気系統の最後尾に配置されるのが一般的で、排気マフラーの入口ガス温度は途中で冷却されるので低くなる。入口温度が最も高いエンジンの最高回転数最大馬力時でも150~200°Cであり、通常使用頻度の高い運転条件では100~150°C程度である。

【0060】従来の三元触媒やCu-ゼオライト系のリーンNO<sub>x</sub>触媒では300~400°C以上でないと十分な反応が期待できないからマフラー内に触媒を内蔵することはできない。前記実施例において、H<sub>2</sub>による還元を行えば低温で浄化できることを示したが、温度は150~300°C程度であって排気マフラーの入口温度と比べればやや高い温度範囲にある。

【0061】本発明者等は、O<sub>2</sub>共存下でH<sub>2</sub>を供給するNO<sub>x</sub>低減触媒の活性について触媒成分として何を選定すべきかを種々実験的に検討した。その結果、Pt-d、Rhは活性が全くなく、Cuは活性が悪く、Ptは高い活性を示すことを見出した。ただし、Ptは高分散である必要があり、そのためには高比表面積(少なくとも100 m<sup>2</sup>/g以上)を有するアルミナ、シリカ、ゼオライト等の担体が必要である。

【0062】更に、本発明者等は、NO<sub>x</sub>低減のリーンNO<sub>x</sub>触媒およびH<sub>2</sub>混合以前に行うべき前処理について種々に検討を行った。その結果を図19に示す。エンジンの排気にH<sub>2</sub>を混合してNO<sub>x</sub>低減のリーンNO<sub>x</sub>

触媒 (Pt系) に導くと図19中、曲線Bに示すように活性の最高点は250°C付近にある。

【0063】アフターバーナ、リアクタ、三元触媒、酸化触媒等をエンジンマニホールド付近に設け、CO、HCを酸化し予め低減除去した後にH<sub>2</sub>を供給しNO<sub>x</sub>低減の改質触媒コンバータに導くと図19中曲線Aに示すように活性温度が低温側にシフトし、100~150°Cで高い活性を示すことを新たに見出した。

【0064】この温度は、排気マフラーの入口温度と一致し、排気マフラー80内にPt-ゼオライト系の還元触媒80を内蔵することにより初めて可能ならしめた。更に、HC、COを除去した後にリーンNO<sub>x</sub>触媒によるNO<sub>x</sub>浄化を行った方が浄化率も改善でき、HC-O<sub>2</sub>の不完全な反応から触媒上にススを形成することもない実用上優れた作用効果を奏する。

【0065】更にモノリス触媒82の後に干涉チューブEx1を設置することにより消音効果をより良好にしている。図22は図20、図21と同様の作用効果を奏するもので、ミキサー部の形態を前記ミキシングプレートと異にし、中空筒状部材であるミキシングパイプ86とした点が異なる。上記構成からなる第4実施例は、改質触媒コンバータ83と排気マフラー80が一体化構成とすることができるので、コンパクトとなり車載性が良好となる実用的効果を奏すると共に、全運転範囲で高いNO<sub>x</sub>浄化率を維持できる優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例の基本構成を示す構成図

【図2】空燃比と燃料経済性の関係を示す線図

【図3】リーンバーンエンジンの燃費とNO<sub>x</sub>の関係を示す線図

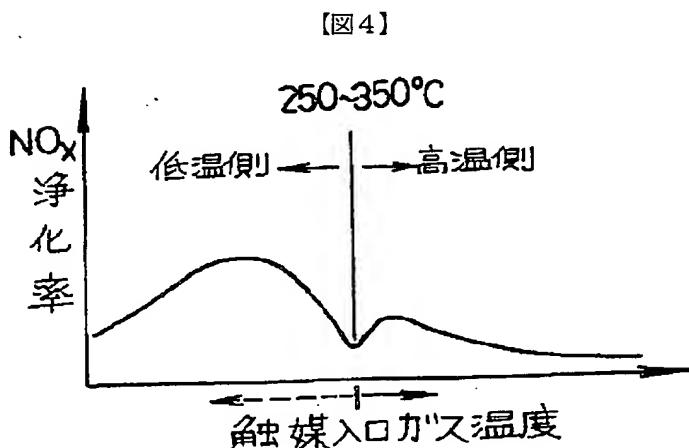
【図4】リーンNO<sub>x</sub>触媒の特性を示す線図

【図5】H<sub>2</sub>供給率とNO<sub>x</sub>浄化率の関係を示す線図

【図6】本発明の第1実施例装置の概要を示す構成図

【図7】第1実施例装置におけるH<sub>2</sub>発生器の断面図

【図8】第1実施例装置における他のH<sub>2</sub>発生器の要部を拡大して示す構成図



【図9】本発明の第2実施例装置の概要を示す構成図

【図10】本発明の第3実施例装置の概要を示す構成図

【図11】第3実施例装置に関してNO<sub>x</sub>浄化率の関係を示す線図

【図12】第3実施例装置に関してペレットタイプの触媒構成を示す概要図

【図13】第3実施例装置に関してモノリスタイプの触媒構成を示す概要図

【図14】本発明の第3実施例装置の概要を示す縦断面図

【図15】本発明の第3実施例装置の概要を示す横断面図

【図16】本発明の第3実施例装置の概要を示す概要図

【図17】本発明の第3実施例装置のその他の例を示す縦断面図

【図18】本発明の第3実施例装置のその他の例を示す横断面図

【図19】本発明の第4実施例に関してNO<sub>x</sub>浄化率状況を示す線図

【図20】本発明の第4実施例装置の概要を示す縦断面図

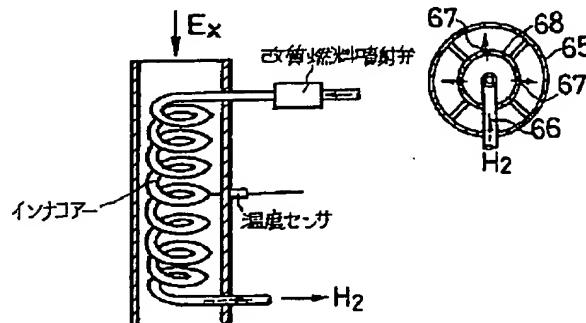
【図21】本発明の第4実施例装置の概要を示す横断面図

【図22】本発明の第4実施例装置のその他の構成を示す縦断面図

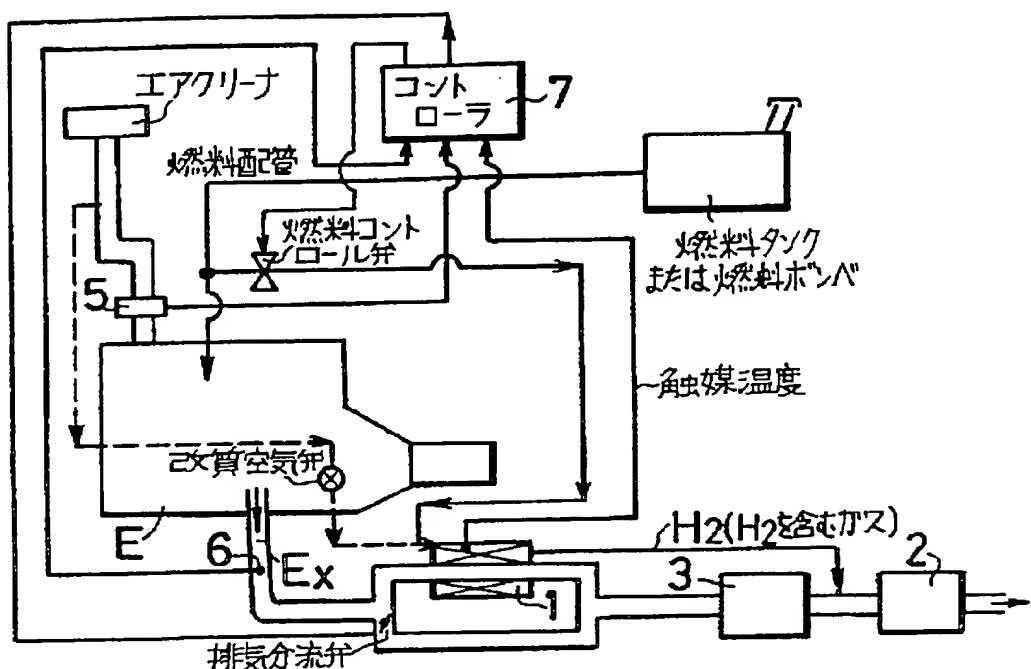
【符号の説明】

E, E <sub>1</sub>	エンジン
1, 11 /	H <sub>2</sub> 発生器
3, 13, 80	消音器
12, 60	還元触媒
9	酸化触媒
5	吸入空気量センサ
6	NO <sub>x</sub> センサ
7	コントロール電源
10	ミキサー

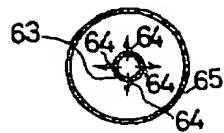
【図7】



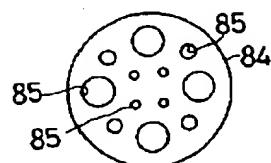
【図1】



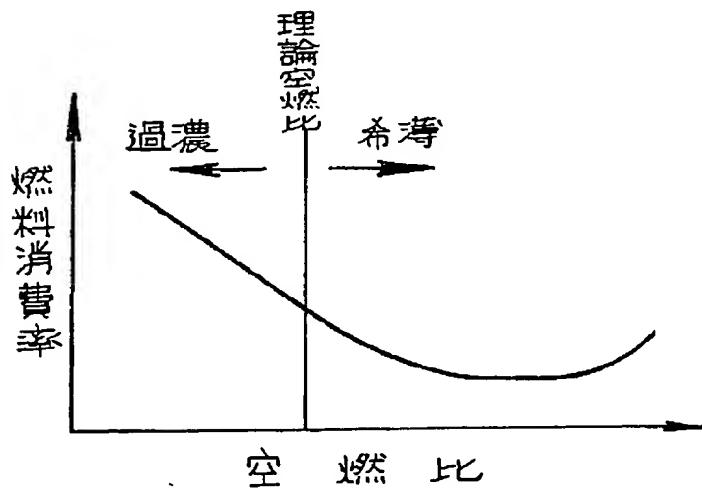
【図15】



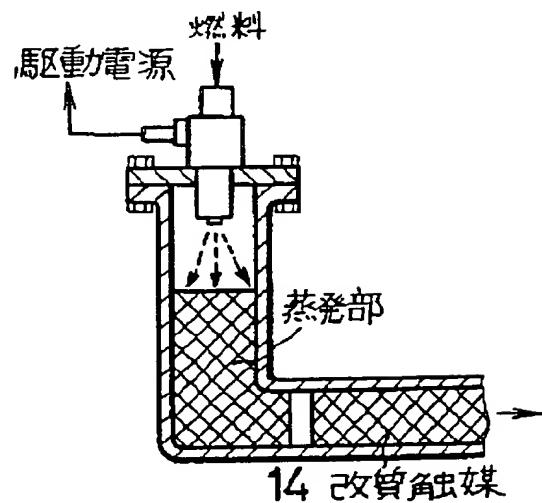
【図21】



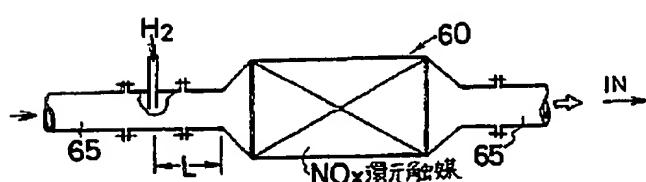
【図2】



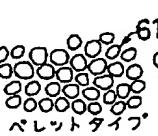
【図8】



【図10】



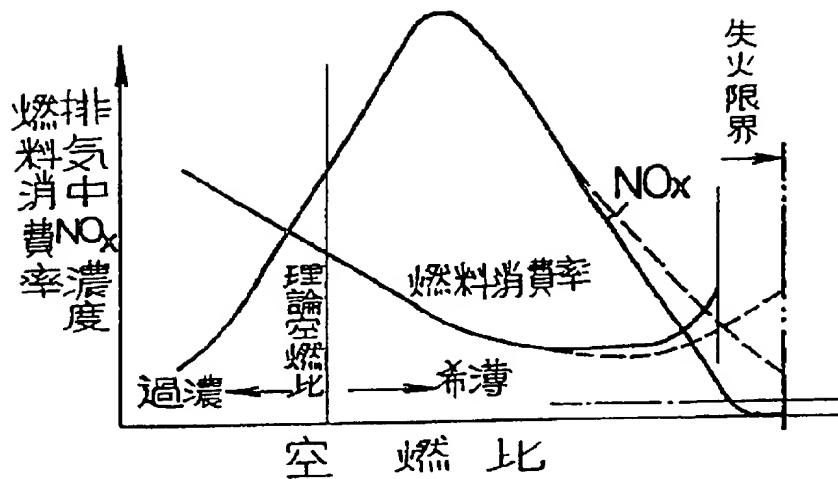
【図12】



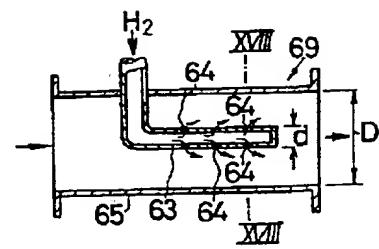
【図13】



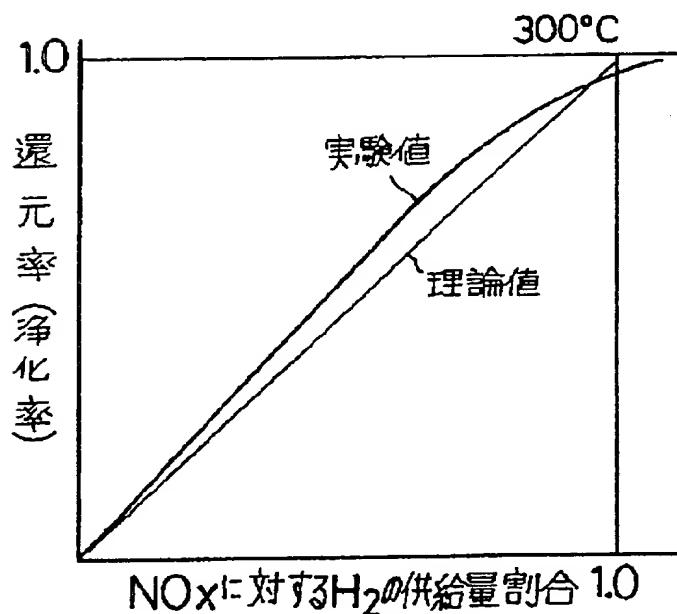
【図3】



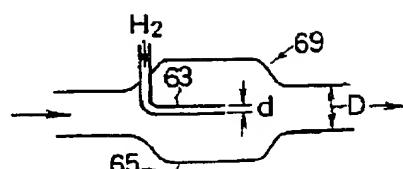
【図14】



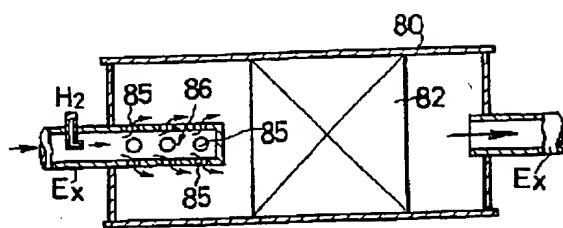
【図5】



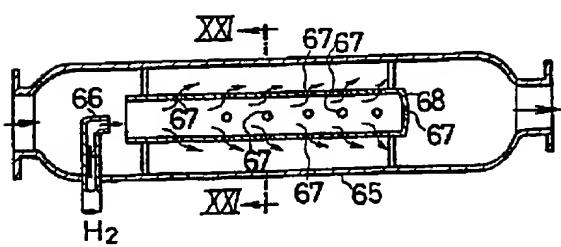
【図16】



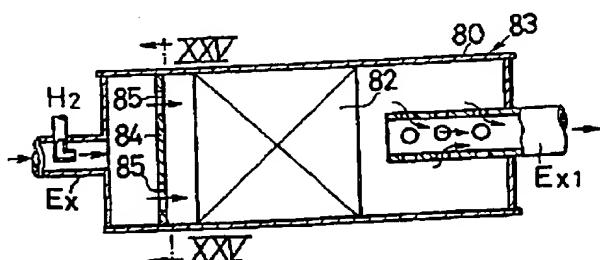
【図22】



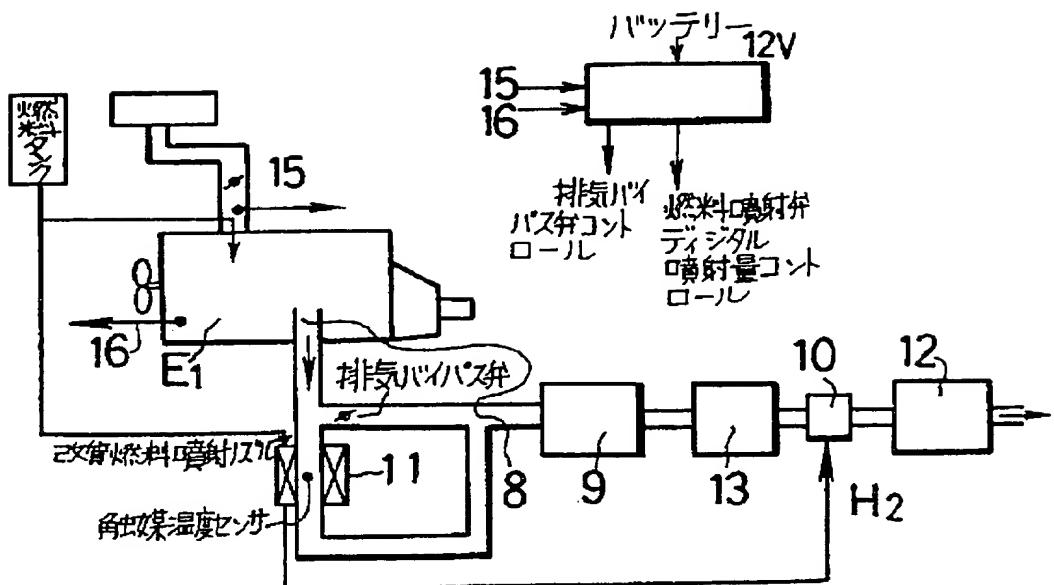
【図17】



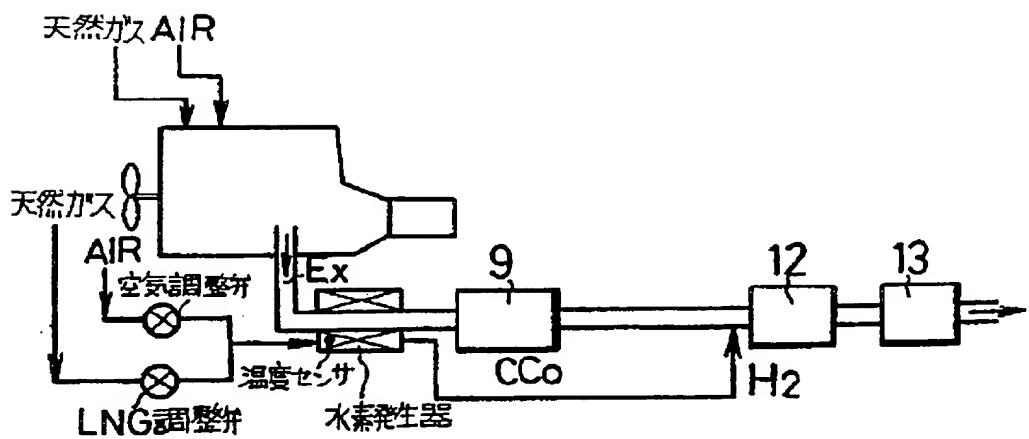
【図20】



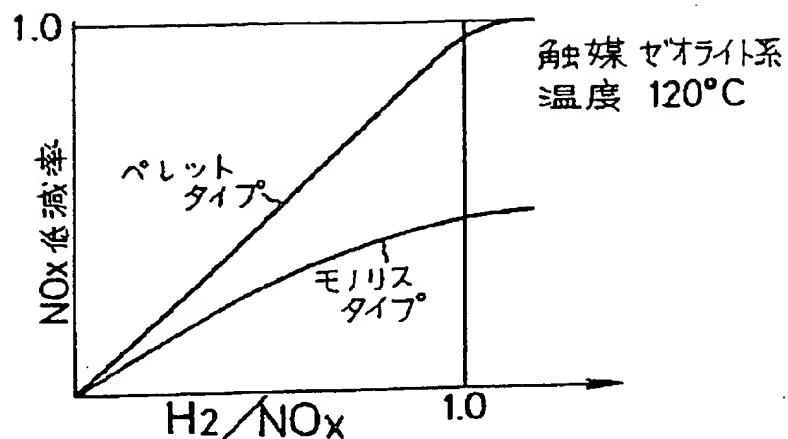
【図6】



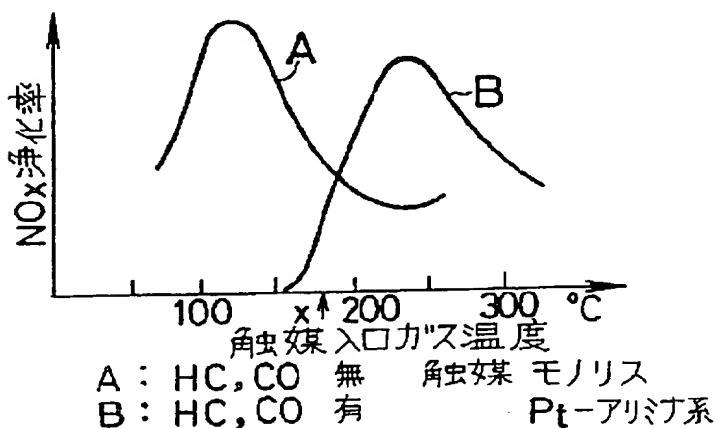
【図9】



【図11】



【図19】



フロントページの続き

(72)発明者 横田 幸治  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 中西 清  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動  
車株式会社内